

ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ ԱՆՎԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ՄՏԵԼԼԱ ԱՐԹՈՒՐԻ ՄԵԼԻՔՅԱՆ

ՀՈՂԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՄԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ
ՑԱՕՐ ՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՄԻՆԹԵԶ

Բ.00.01 – «Անօրգանական քիմիա» մասնագիտությամբ քիմիական
գիտությունների թեկնածուի զիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության

ՄԵՂՍԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ 2021

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. А.Б. НАЛБАНДЯНА НАН РА

МЕЛИКЯН СТЕЛИА АРТУРОВНА

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.01–“Неорганическая химия”

ЕРЕВАН 2021

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Մ.Գ. Մանվելյանի անվան
Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտում

Գիտական ղեկավար՝

ք.գ.դ. Զուլումյան Նշան Հովհաննեսի

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

տ.գ.դ. Կնյազյան Նիկոլայ Բաբկենի
ք.գ.թ. Մնացականյան Ռաման Արամի

Առաջատար կազմակերպություն՝


Երևանի պետական համալսարան

Պաշտպանությունը կայանալու է 2021 թ. դեկտեմբերի 16-ին, ժամը 14³⁰-ին, ՀՀ
ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվ. Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտում գործող ՀՀ
ԲՈԿ-ի 017 «Քիմիա» մասնագիտական խորհրդի նիստում (0014, Երևան, Պ. Սևակի
փ., 5/2):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան
Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2021 թ. նոյեմբերի 5-ին:

017 մասնագիտական խորհրդի
գիտական քարտուղար,
Ֆիզ.-մաթ. գիտությունների թեկնածու



Հ.Պ. Սարգսյան

Тема диссертации утверждена в Институте общей и неорганической химии НАН РА
им. М.Г. Манвеляна

Научный руководитель:

д.х.н. Зулумян Ншан Оганесович

Официальные оппоненты:

д.т.н. Князян Николай Бабкенович
к.х.н. Мнацаканян Раман Арамович

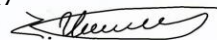
Ведущая организация:

Ереванский государственный университет

Защита диссертации состоится 16 декабря 2021 г. в 14³⁰ ч. на заседании
Специализированного совета 017 ВАК РА «Химия», действующего при Институте
химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА (0014, Ереван, ул. П.Севака, 5/2).
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической физики
НАН РА.

Автореферат разослан 5 ноября 2021 г.

Ученый секретарь специализированного совета 017
кандидат физ.-мат. наук



Г.П. Саргсян

Թեմայի արդիականությունը

Հողալկալիական մետաղների որոշ սիլիկատային միացություններ ունեն արտադրական բազմաբնույթ կիրառություն: Մասնավորապես β -վոլաստոնիտը (β -CaSiO₃) շնորհիվ բարձր քիմիական կայունության, ցածր ջերմահաղորդականության, մասնիկների ասեղնաձև կառուցվածքի, բացարձակ սպիտակության, հալման բարձր ջերմաստիճանի հանդիսանում է բազմանպատակային նշանակության նյութ և կարող է կիրառվել որպես սորբենտ, լցանյութ, ամրակցող հավելանյութ ու գունանյութ:

Ստրոնցիումի և բարիումի օրթոսիլիկատները շնորհիվ մեկուսացված SiO₄ խմբերի առկայության օժտված են բյուրեղային կառուցվածքի և բարձրջերմաստիճանային կայունությամբ, մեխանիկական ամրությամբ: Դրանց կառուցվածքում տարբեր ակտիվատորների (Eu⁺², Eu⁺³ և այլն) ներմուծման դեպքում կարող են ստացվել լյումինեսցենտային նյութեր:

Հաշվի առնելով վերոնշյալ հողալկալիական մետաղների սիլիկատների կիրառության բազմազանությունը դրանց մատչելի, տնտեսապես շահավետ և ամենակարևորը՝ էկոլոգիապես անվտանգ սինթեզի նոր եղանակների մշակումը արդիական է:

Հետազոտության ընթացքում իրականացված բոլոր սինթեզներում օգտագործվել է հիդրոսիլիկաժելը (ՀՄԺ), որն առաջանում է սկզբունքորեն նոր մոտեցումով սերպենտինիտների քիմիական մշակման ժամանակ մագնեզիումի աղեր ստանալիս: Նշված նոր որակի ՀՄԺ-ի առանձնահատկությունը, ի տարբերություն հայտնի ՀՄԺ-երի կայանում է նրանում, որ այն ձևավորված լինելով սերպենտիններից լուծույթ անցած առաջնային օլիվինային օրթո- և պիրոքսենային միաչափ մետասիլիկատային միավորներով պայմանավորված պոլիսիլիկաթթուների կոնդենսացումից, ունի համատարած ամուր և համեմատաբար թույլ կապերով Si—O—Si կամրջակներ:

Նշված իրավիճակը հնարավորություն է տալիս մեղմ պայմաններում իրականացնելու ՀՄԺ-ի և տարբեր մետաղների կատիոնների միջև սիլիկատային միացությունների ստացման ցածր ջերմաստիճանային սինթեզներ:

Առաջարկված նոր եղանակով սերպենտինացված ուլտրահիմնային ապարների համալիր քիմիական մշակման ժամանակ ստացված ՀՄԺ-ի և շերտային սիլիկահողի (ՇՄՀ) օգտագործումը նպատակային սիլիկատային միացությունների սինթեզում, թույլ կտա Հայաստանում կազմակերպել էկոլոգիապես անվնաս, անթափոն արտադրություն և ստանալ արտադրական մեծ նշանակություն ունեցող սիլիկատային միացություններ:

Ատենախոսական աշխատանքի նպատակն է՝

Ուսումնասիրել հողալկալիական մետաղների (Ca, Sr, Ba) սիլիկատային միացությունների համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում սինթեզի պայմանները՝ առաջին անգամ որպես SiO_2 -ի աղբյուր օգտագործելով սերպենտինիտների քիմիական մշակման ժամանակ առաջացող հիդրոսիլիկատները:

Այդ նպատակով խնդիր է դրվել.

- Իրականացնել սինթեզներ՝ մասնավորապես հողալկալիական մետաղների կատիոնների և ZrO_2 -ի միջև, այդ սինթեզները իրականացնելու համար ուշադրությունը բնեռելով հնարավորինս պարզ համակարգերի և պայմանների ընտրությանը;
- Գտնել կալցիումի, ստրոնցիումի և բարիումի սիլիկատների ստացման արդյունավետ պայմանները;
- Ուսումնասիրել սինթեզված սիլիկատային միացությունները ռենտգենֆազային, ջերմագրային, ԻԿ- սպեկտրոսկոպիական, միկրո- և մակրոսկոպիական, քիմիական անալիզի եղանակներով :

Գիտական նորույթը

- Հողալկալիական մետաղների սիլիկատներ սինթեզելու համար որպես SiO_2 -ի աղբյուր առաջին անգամ կիրառվել է սերպենտինիտների քիմիական մշակման ժամանակ առաջացող հիդրոսիլիկատները;
- Փորձերի և ֆիզիկաքիմիական հետազոտությունների արդյունքում հաստատվել է, որ որպես ելանյութ ZrO_2 -ի օգտագործումը թույլ է տալիս իրականացնել վերոնշյալ սիլիկատների ստացման ցածրջերմաստիճանային սինթեզներ;
- Հիմնավորվել է, թե ինչու է ZrO_2 -ի կիրառումը թույլ տալիս ապահովել նպատակային օրթո- և մետա- սիլիկատների ստացման ընտրությունը;
- Առաջարկվել են նշված սիլիկատների ստացման հնարավոր մեխանիզմներ, որոնք հնարավորություն կտան կանխատեսել այլ մետաղների սիլիկատային միացությունների ստացման հավանական պայմանների ընտրությունը:

Ստացված արդյունքների կիրառական նշանակությունը

Կատարված աշխատանքի արդյունքում մշակվել է կարևոր կիրառական նշանակություն ունեցող նյութերի սինթեզի նոր եղանակ, ինչը թույլ կտա ավելի մեղմ պայմաններում իրականացնել նշված միացությունների էկոլոգիապես անվնաս և տնտեսապես շահավետ արտադրություն:

Աշխատանքի հրատարակումները

Ատենախոսությանն առնչվող տպագրությունը [1–14] ներկայացված է 13 հոդվածներում [1-2, 4-14], 1 արտոնագրում [3]: Ցանկը ներկայացված է սեղմագրի վերջում:

Աշխատանքի ծավալը և կառուցվածքը

Ատենախոսությունը բաղկացած է ներածությունից, 5 գլխից, եզրակացություններից, օգտագործված գրականության ցանկից: Աշխատանքը շարադրված է 131 էջում, պարունակում է 2 աղյուսակ, 1 գծապատկեր, 34 նկար և 215 հղում:

Աշխատանքի հիմնական բովանդակությունը

Ներածություն

Ներկայացված է աշխատանքի արդիականությունը, նպատակը և հետազոտության խնդիրները, գիտական նորույթը, գործնական նշանակությունը, նաև աշխատանքի հրատարակումները և ապրոբացիան:

Գլուխ I. Գրական ակնարկ

Ներկայացված է սերպենտինների ծագումնաբանությունը, կառուցվածքային առանձնահատկությունները, տարածվածությունը երկրակեղևում: Տրված են արդյունաբերության մեջ օգտագործվող սիլիկահողերի՝ քվարցի, աերոսիլի, քառաէթօքսիսիլանի, հիդրոսիլիկաժելի և քսերոժելի, ինչպես նաև սերպենտիններից ստացված սիլիկահողերի բնութագրերը: Առանձին բաժիններով ներկայացված է հողալկալիական մետաղների (Ca, Sr և Ba) սիլիկատային միացությունների ստացման եղանակները՝ պինդ ֆազային սինթեզը, հալույթից բյուրեղացման եղանակը, բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզը, երկփուլ հիդրոթերմալ և միկրոալիքային սինթեզը, ինչպես նաև զուլ-ժել եղանակը և կիրառության ոլորտները:

Գլուխ II. Փորձարարական մաս

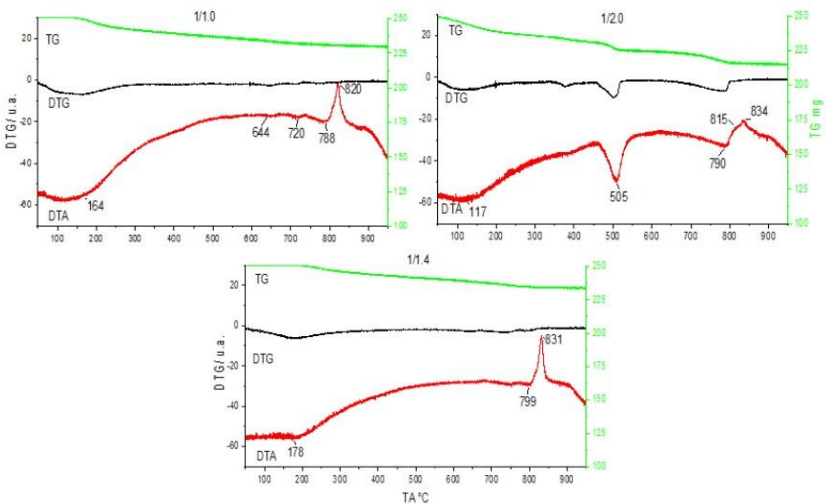
Հողալկալիական մետաղների սիլիկատային միացություններ սինթեզելու նպատակով որպես SiO₂-ի աղբյուր առաջին անգամ օգտագործվել է սերպենտինների քիմիական մշակման ժամանակ առաջացող հիդրոսիլիկաժելը: Փորձարարական մասում ներկայացված է վերջինիս ստացման եղանակը:

Նկարագրված են կրակաթի, ստրոնցիումի և բարիումի քլորիդների հետ ՀՄԺ-ի փոխազդեցության փորձերը:

Ելային, միջանկյալ և վերջնանյութերի փորձանմուշների բնութագրերի մեկնաբանությունը կատարվել է դիֆերենցիալ ջերմային անալիզի (ԴՋԱ), ռենտգենֆազային, ԻԿ սպեկտրոսկոպիական և ՍԷՄ եղանակներով ստացված արդյունքների վերլուծությամբ: ՀՄԺ-ում ջրի, խառնուրդների, NaOH-ում խոնավության, երբեմն էլ լուծագատման ժամանակ լուծույթ անցած միացությունների քանակական որոշման համար կիրառվել են քիմիական անալիզի որոշ հայտնի եղանակներ:

Գլուխ III. SiO₂(ՀՄԺ)-Ca(OH)₂-H₂O համակարգում ընթացող պրոցեսների ուսումնասիրությունը

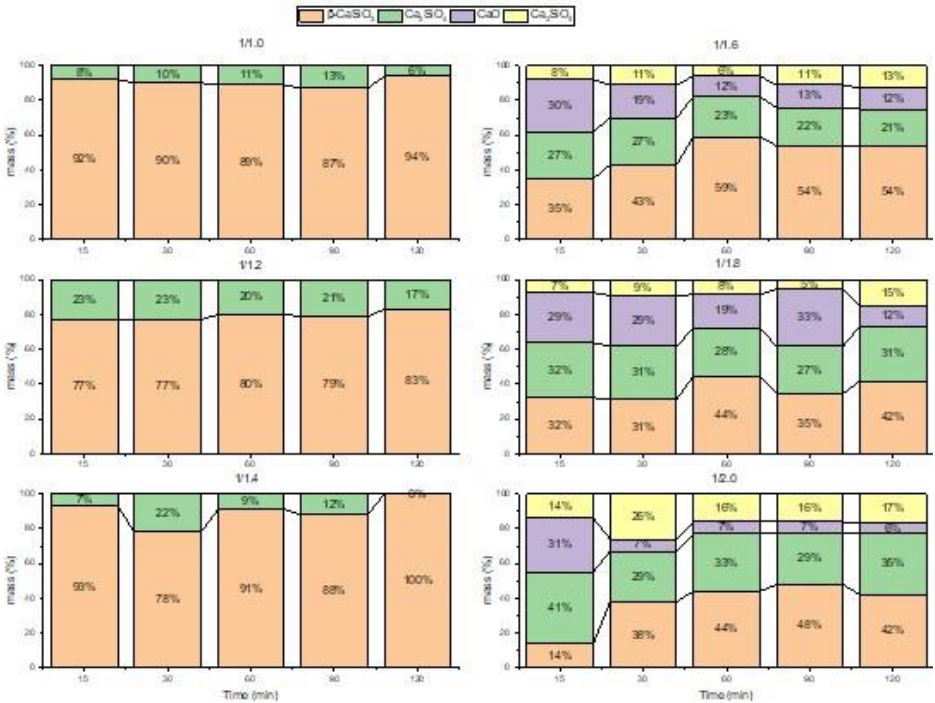
Պարզելու համար, թե SiO₂(ՀՄԺ)-Ca(OH)₂-H₂O համակարգում որ մոլային հարաբերության և ժամանակահատվածի համադրումը կարելի է ընդունել ամենարդյունավետը մեծ ելքերով փոխատոնիտի ստացման համար, այս գլխում ներկայացված է ՀՄԺ-ի և Ca(OH)₂-ի SiO₂:CaO = 1:1.0-1:2.0 մոլային հարաբերություններով պայմանավորված խառնուրդների սուսպենզիաների փոխազդեցությունները: Այդ նպատակով ելանյութերը եռման պայմաններում (95 °C) առանձին-առանձին ենթարկվել են 15-ից մինչև 120 րոպե տևողությամբ խառնման, որից հետո 20-24 ժամ 100 °C ջերմաստիճանում չորացվել և ենթարկվել են ԴՋԱ-ի՝ ջերմաստիճանը հասցնելով մինչև 1000 °C 10 °C/րոպե ռեժիմում (նկ. 1) [1, 4, 8, 11, 12-13]:



Նկ. 1. ՀՄԺ և Ca(OH)₂ խառնուրդի սուսպենզիաների 15 րոպե տևողությամբ փոխազդեցության արգասիքների ԴՋԱ կորերը

Արդեն 15 րոպեի ընթացքում ցանկացած $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ մոլային հարաբերության սուսպենզիա որոշակիորեն վերածվել է կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսսիլիկատի: Մինչև 200 °C և բարձր ~ 750-820 °C ջերմաստիճանային տիրույթներում ԴՋԱ կորեերում նկատվող գանգվածի կորստով ջերմակլանիչ էֆեկտները ակնհայտ դրա ապացույցն են (նկ. 1): 640-680 °C տիրույթում երբեմն նկատվող գանգվածի կորստով ջերմակլանիչ էֆեկտի առկայությունը պայմանավորված է խառնուրդում առաջացած CaCO_3 -ի «քայքայումով» [12, 13]: ԴՋԱ կորեերում 790-860 °C ջերմաստիճանային միջակայքում առկա ջերմանջատիչ էֆեկտը հիմնականում պայմանավորված է վոլաստոնիտի և մասամբ լարնիտի առաջացմամբ [8, 12, 13]:

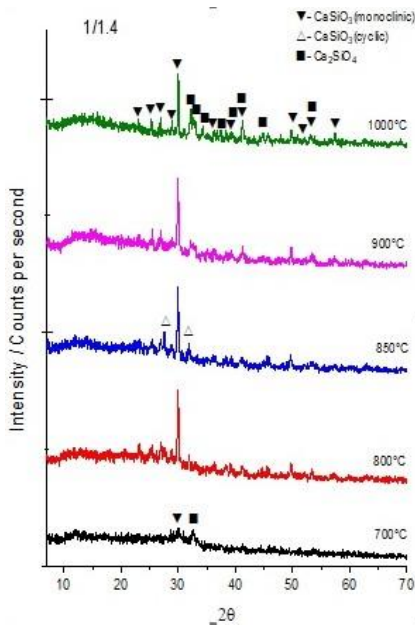
Շիկացված նմուշները սենյակային ջերմաստիճանի բերելուց հետո ստացվել են դրանց ռենտգենագրամները և նկատի ունենալով առաջացած միացությունների ամենաինտենսիվ ռեֆլեքսները, դրանց միջոցով գնահատվել են էլքերը ստացված նմուշներում (նկ. 2) [13]: Դիագրամից երևում է, որ այդ նմուշներում ցանկալի քանակությամբ վոլաստոնիտ ունենալու համար $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ մոլային հարաբերությունը չպետք է գերազանցի 1:1.4-ը: 1:1.6 մոլային հարաբերությունից սկսած որպես ոչ ցանկալի խառնուրդ ի հայտ են գալիս CaO -ը և Ca_2SiO_5 -ը:



Նկ. 2. Տարբեր ժամանակահատվածներում $\text{SiO}_2:\text{CaO}=1/1.0 - 1/2.0$ մոլային հարաբերություններից ստացված վերջնանյութերի հարաբերական էլքերը

SiO₂:CaO = 1:1.4. մուլային հարաբերությամբ և 15 կամ 120 րոպե տևողությամբ ելանյութերի փոխազդեցության ժամանակ ստացված կալցիումի հիդրատացված սիլիկատների տարբեր ջերմաստիճաններում պահված նմուշների ռենտգեն ֆազային անալիզը ցույց տվեց որ 800 °C-ից սկսած նկատվում է գերազանցապես մոնոկլինային փոլաստոնիտի առաջացում (քարտ № 84-0655) և չնչին քանակությամբ լարնիտի առաջացում (քարտ № 33-0302) (նկ. 3):

ZUՄ-ում SiO₂-ը իրենից ներկայացնում է օլիվինային օրթո- (SiO₄) և պիրոքսենային մետասիլիկատային (SiO₃)_n հիդրատացված միավորների անկանոն միակցություն [1, 2, 4, 8]: Այդ միավորների միջև ձևավորված Si-O(Si) ոչ ամուր կամրջակային կապերի շնորհիվ 15 րոպեն բավարար է, որ Ca(OH)₂-ը փոխազդեցության մեջ մտնի պատրաստի մետասիլիկատային շղթաների հետ՝ առաջացնելով միջանկյալ միացություններ, որոնց շիկացումը (800-850 °C) հանգեցնում է բարձր ելքերով β-փոլաստոնիտի ստացման (նկ. 3):



Նկ. 3. SiO₂:CaO = 1:1.4 մուլային հարաբերությամբ շիկացված արգասիքների ռենտգենագրամները

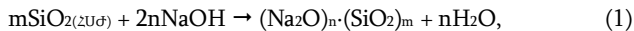
15 րոպեից ավել փոխազդեցության դեպքում (30-90 րոպե) լուծույթում ավելանում է օրթոսիլիկատային անիոնների կոնցենտրացիան, ինչը բերում է վերջնանյութերում լարնիտի չափաքանակի ավելացման: Խառնման երկար ժամանակը (120 րոպե) նպաստում է օրթոսիլիկատային անիոնների միակցմանը

մետասիլիկատային շղթաներին, որը հանգեցնում է փոխատոնիտի ավելացմանը և լարնիտի նվազմանը:

Վոլաստոնիտի ստացման ցանկալի արդյունքներ ունենալու համար հարկավոր է օգտագործել թարմ սինթեզված $ZU\sigma$, քանի որ ժամանակի ընթացքում $Si-O(Si)$ թույլ կապերի մասնակի ամրացումը հանգեցնում է $Ca(OH)_2$ -ի փոխազդեցությանը առավել շատ օրթոսիլիկատային միավորների հետ, առաջացնելով լարնիտի ավելի մեծ քանակություններ [11]:

Գլուխ IV. $SiO_{2(ZU\sigma)}-NaOH-SrCl_2-H_2O$ համակարգում ընթացող պրոցեսների ուսումնասիրությունը

Ի տարբերություն $SiO_{2(ZU\sigma)}-Ca(OH)_2-H_2O$ -ի, $SiO_{2(ZU\sigma)}-SrCl_2-H_2O$ համակարգում փոխազդեցություն իրականացնելու համար անհրաժեշտ է ներառել $NaOH$ [3, 5, 7, 9]: $Sr(OH)_2$ -ի հավանական կարբոնիզացումից խուսափելու կամ նվազեցնելու, նրա և $ZU\sigma$ -ի հնարավոր փոխազդեցության ժամանակահատվածը կրճատելու նպատակով ըստ (1) փոխազդեցության $NaOH$ -ի օգնությամբ նախապես անհրաժեշտ է խզել $ZU\sigma$ -ի $Si-O-Si$ ոչ ամուր և դեֆեկտավոր կամրջակները և արագացնել ենթադրյալ $(Na_2O)_n \cdot (SiO_2)_m + (Sr(OH)_2)_k$ փոխազդեցությունը:



Փորձերի արդյունքների հիման վրա գլուխ IV-ում ներկայացված են սինթեզների իրականացման առավել արդյունավետ տարբերակները

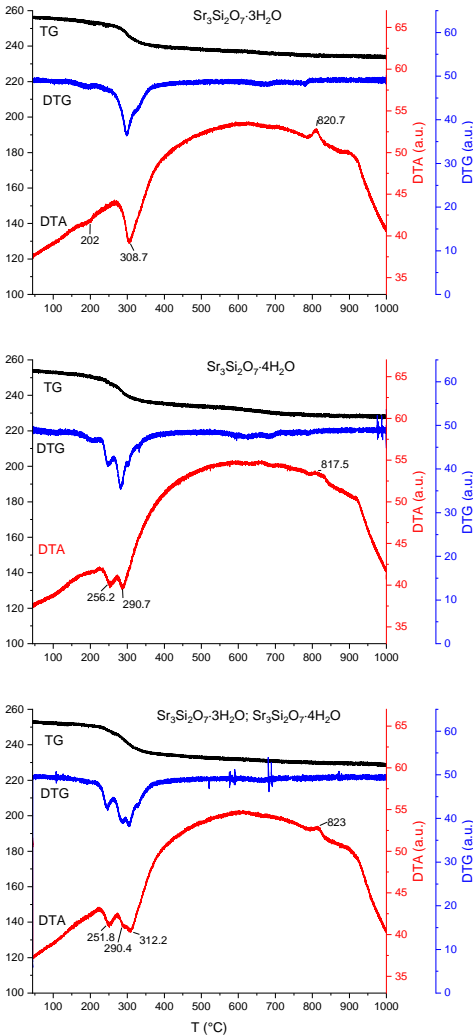
I. Ավելցուկով վերցրած $NaOH$ -ով նախապես նատրիումի սիլիկատի լուծույթի պատրաստում, այնուհետև ստրոնցիումի քլորիդի բյուրեղահիդրատի $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ավելացում, այն նկատառումով, որ լուծույթում $Sr(OH)_2$ -ն առաջանա իր և նատրիումի սիլիկատի փոխազդեցությունից անմիջապես առաջ [3],

II. Ավելցուկով վերցրած $NaOH$ -ի լուծույթի վրա անմիջապես $ZU\sigma$ -ի և $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ -ի ավելացում [7, 9]:

Կախված ելանյութերի մոլային բաժինների հարաբերակցությունից, դրանց խառնման բնույթից, ինչպես նաև խառնման ժամանակից, գերազանցապես առաջանում են երեք տարբեր միջանկյալ բյուրեղային հիդրատացված սիլիկատային միացություններ՝ $2SrO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ($Sr_2SiO_4 \cdot H_2O$), $3SrO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ ($Sr_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$) և $3SrO \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ ($Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$) [3, 5, 7, 9]: Եթե շիկացման ենթարկվում է $Sr_2SiO_4 \cdot H_2O$ բյուրեղահիդրատը, ապա առաջանում է ստրոնցիումի մետասիլիկատ, իսկ $Sr_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$ -ը և $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$ -ը շիկացնելիս տարբեր չափաբաժիններով ստրոնցիումի օրթո- և մետասիլիկատային միացություններ [5, 7, 9]:

ԴՋԱ կորերը ցույց են տալիս, որ երբ խառնուրդում առկա են $Sr_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$ և $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$, 250-ից մինչև 350 °C ջերմաստիճանում ակնհայտորեն երևում են 3-4 ջերմակլանիչ էֆեկտներ (նկ. 4), որոնցից մինչև 300 °C ջերմաստիճանը եղածները

հարկավոր է վերագրել $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղահիդրատին, իսկ 300°C ջերմաստիճանից բարձր եղածներին՝ $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղահիդրատին:

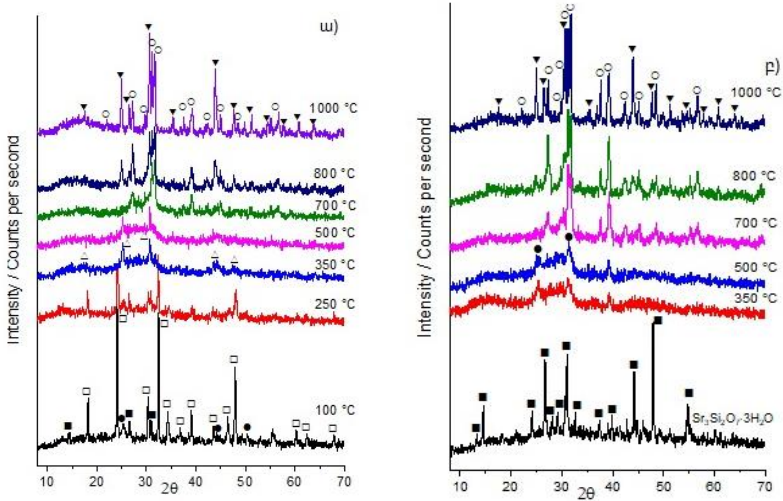


Նկ. 4. $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ խառնուրդի, $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ԴՋԱ կորերը

Բոլոր այն ԴՋԱ կորերում, որոնք ներկայացնում են $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղահիդրատի վարքագիծը, $250\text{--}300^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում առկա են 2 ջերմակլանիչ էֆեկտներ (նկ. 4): Ցածր ջերմաստիճանային ջերմակլանիչ էֆեկտը, որը միշտ պակաս ինտենսիվ է, քան բարձր ջերմաստիճանային ջերմակլանիչ էֆեկտն է, պայմանավորված է մեկ մոլ ջրի հեռացմամբ, որը հարուցում է $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -ի փոխակերպումը $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -ի: Ասվածը հիմնավորվել է 250°C -ում ջերմամշակված $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղահիդրատի ռենտգենազրամում ի հայտ եկած $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -ի բյուրեղահիդրատի ռեֆլեքսներով (նկ. 5) [9]: Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացումը նպաստում է մնացած 3 մոլ ջրի հեռացմանը [9]: $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղահիդրատի ԴՋԱ կորից երևում է, որ դրա երեք մոլ ջուրը հեռանում է միանգամից 300°C -ից ավելի բարձր ջերմաստիճանում (նկ. 4) [9]:

ԴՋԱ անալիզի արդյունքում 1000°C հասցրած այնուհետև մինչև սենյակային ջերմաստիճանը իջեցրած բոլոր նմուշների ռենտգենազրամներում սկնհայտորեն առկա են ստրոնցիումի և՛ օրթո-, և՛ մետասիլիկատի ռեֆլեքսները [9]: Ընդ որում $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ խառնուրդից կամ

միայն $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -ից բաղկացած միջանկյալ նյութերի ռենտգենագրամներում մետասիլիկատին վերագրվող ռեֆլեքսները ավելի ինտենսիվ են քան օրթոսիլիկատին: Իսկ $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ դեպքում ըստ ռեֆլեքսների ինտենսիվությունների համեմատության, ստրոնցիումի օրթոսիլիկատը մի փոքր գերազանցում է ստրոնցիումի մետասիլիկատի քանակությանը [9]:



Նկ. 5. $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ա) և $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (բ) բյուրեղահիդրատների 250-1000 °C-ում ջերմամշակված նմուշների ռենտգենագրամները: ■ – $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; □ – $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; ● – SrCO_3 ; ▲ – $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$; ○ – Sr_2SiO_4 ; ▼ – SrSi_3O_8 [9]

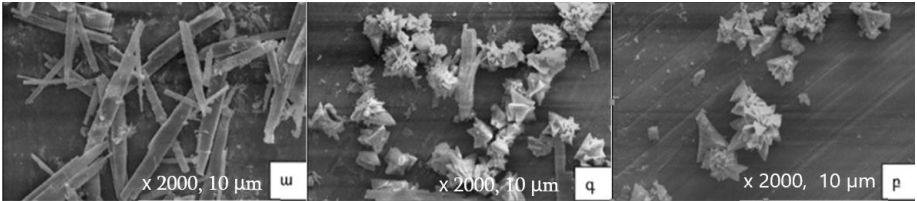
Հասկանալու համար, թե ինչպիսի ֆազային փոփոխությունների են ենթարկվում $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղահիդրատները ջերմաստիճանը բարձրացնելիս, փորձի կատարման առաջին տարբերակով ստացված $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{SrO} = 1:4.5:2.5$ և $1:4.5:4$ մոլային հարաբերությամբ խառնուրդից սինթեզված համապատասխանաբար $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղահիդրատները 250-1000 °C ջերմաստիճանային միջակայքում ենթարկվել են ջերմային մշակման [9]:

Ինչպես երևում է նկ. 5-ի ռենտգենագրամներից 250 °C-ում $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղահիդրատից բյուրեղաջրի հեռացման հետ մեկտեղ սկսում է ավելանալ $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղահիդրատը: 350 °C-ում իսպառ վերանում են $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -ի ռեֆլեքսները և ի հայտ են գալիս $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ բանաձևն ունեցող ստրոնցիումի մեկ այլ ձևի մետասիլիկատի ռեֆլեքսները (քարտ N° 77-0233): Այս իրավիճակը շարունակվում է մինչև 500 °C ջերմաստիճանը: 700 °C-ում արդեն ձևավորվում է գերազանցապես նանոչափ ստրոնցիումի օրթոսիլիկատը (20-40 նմ): Հետագա

ջերմաստիճանի բարձրացումը նպաստում է ստրոնցիումի մետասիլիկատի բյուրեղների առաջացմանը և արդեն 800 °C-ում ի հայտ են գալիս դրանց ռեֆլեքսները: Պատկերը որոշակիորեն փոխվում է, երբ նմուշի ջերմաստիճանը հասցվում է 1000 °C: Այդ ջերմաստիճանում մետասիլիկատի քանակությունը գերազանցում է օրթոսիլիկատի քանակությանը: $Sr_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$ -ի դեպքում բյուրեղաձրի հեռանալուց հետո սկսած 350 °C ջերմաստիճանից ուրվագծվում են Sr_2SiO_4 -ի ռեֆլեքսները (նկ. 5), որոնք կամաց-կամաց հստակեցվելով 700 °C-ում ներկայանում են որպես լավ ձևավորված ստրոնցիումի օրթոսիլիկատի բյուրեղներ: Ջերմամշակումը 800 °C-ում օգնում է ստրոնցիումի մետասիլիկատի բյուրեղների ձևավորմանը: Եվ ինչպես $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$ -ի ժամանակ, այնպես էլ այս դեպքում շիկացումը 1000 °C-ում հանգեցնում է ստրոնցիումի մետասիլիկատի քանակությունների ավելացմանը: Բայց և այնպես, ի տարբերություն $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$ -ի բյուրեղահիդրատի դեպքի, այն զիջում է ստրոնցիումի օրթոսիլիկատի քանակություններին:

Այսպիսով նկատելի քանակությամբ և առավել ձևավորված ստրոնցիումի օրթոսիլիկատի բյուրեղներ սինթեզելու համար անհրաժեշտ է նախնական խառնուրդում ապահովել Sr^{2+} կատիոնների ավելցուկ և նմուշները մշակել մինչև 850 °C [5, 7, 9]:

Ստացված $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$ միջանկյալ նյութի և ջերմամշակված նմուշների միկրոկառուցվածքը ներկայացված է նկ. 6-ում:



Նկ. 6. $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$ բյուրեղահիդրատի էլային (ա), 30 րոպե տևողությամբ 650 °C (բ) և 850 °C (գ) շիկացված նմուշների ՍԷՄ նկարները

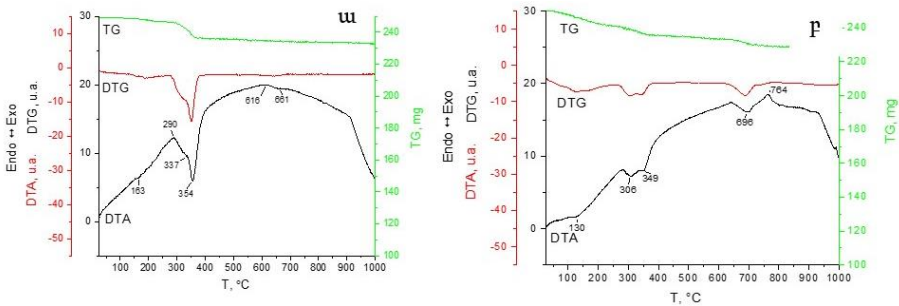
Գլուխ V. $SiO_2(2U\sigma)$ -NaOH-BaCl₂-H₂O համակարգում ընթացող պրոցեսների ուսումնասիրությունը

Այս գլխում ներկայացված են բարիումի օրթո- և մետասիլիկատների ստացումը բարիումի սիլիկատների հիդրատացված երկու ձևերից՝ պայմանավորված $SiO_2(2U\sigma)$ -NaOH-BaCl₂-H₂O համակարգում էլայնությունների տարբեր ժամանակահատվածներում խառնման փոխազդեցություններով [6, 10]:

$SiO_2:Na_2O = 1:2$ մոլային հարաբերությամբ խառնուրդը 10 րոպե տևողությամբ եռման պայմաններում խառնելու դեպքում ընթացել է $SiO_2(2U\sigma) + NaOH$ փոխազդեցությունը, այնուհետև ավելացվել է երկու մոլային բաժին $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (բարիումի օրթոսիլիկատ ստանալու ակնկալիքով) և այդ ամենը

խառնվել ևս 15; 30; 60 և 120 թույլ տևողությամբ: Արդյունքում, առաջացել են բարիումի երկու տարբեր հիդրատացված սիլիկատներ՝ 15 թույլում $\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (քարտ N° 34-0016), իսկ 30; 60 և 120 թույլում BaH_2SiO_4 (քարտ N° 75-1429) [6, 10]:

ԴՋԱ կորերում մինչև 600°C ջերմաստիճանը $290\text{--}350^\circ\text{C}$ միջակայքում առկա են տարբեր ինտենսիվություններով երկու ջերմակլանիչ էֆեկտներ, որոնք առնչվում են բյուրեղաջրի և «հիդրօքսիլ ջրի» աստիճանական հեռացման հետ (նկ. 6): $600\text{--}700^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում ջերմակլանիչ էֆեկտները առնչվում են ելանյութերի փոխազդեցության ժամանակ որպես կողմնակի նյութ առաջացած BaCO_3 քայքայմանը: Այնուհետև BaH_2SiO_4 -ի ԴՋԱ կորում առանց զանգվածային կորստի 764°C ջերմաստիճանային մաքսիմումով էկզոթերմ էֆեկտը, վերագրվում է բարիումի սիլիկատային միացությունների բյուրեղների առաջացմանը (նկ. 6բ): Նշենք սակայն, որ հաճախ, ինչպես դա երևում է $\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ի ԴՋԱ-ի կորից, չնայած բարիումի սիլիկատների բյուրեղների առաջացմանը, 700°C -ից հետո ջերմակլանիչ կամ ջերմանջատիչ էֆեկտների առկայություն չենք նկատում, որը չէր կարելի ասել ստորնցիումի, առավել ևս կալցիումի սիլիկատային միացությունների առաջացման դեպքում:

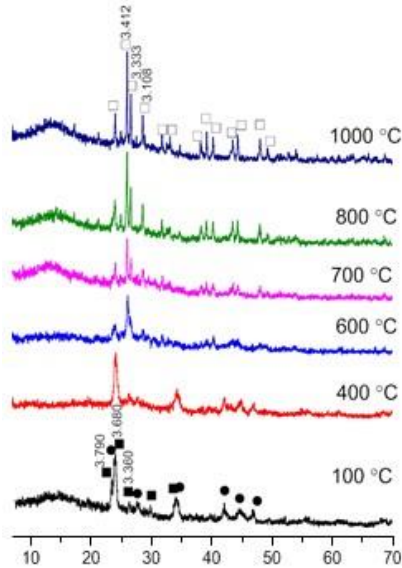


Նկ. 7. $\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ի (ա) և BaH_2SiO_4 -ի (բ) ԴՋԱ կորերը [6, 10]

Տարբեր խառնման ժամանակահատվածներում ստացված հիդրատացված միացությունները 800°C ջերմաստիճանում 2 ժամ պահելու դեպքում նմուշների ռենտգենագրամները ցույց են տվել, որ $\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ից առաջացել է միայն BaSiO_3 (քարտ N° 70-2112), իսկ BaH_2SiO_4 -ից համատեղ առաջացել են բարիումի օրթո- (քարտ N° 77-0150) և մետասիլիկատային միացություններ [10]:

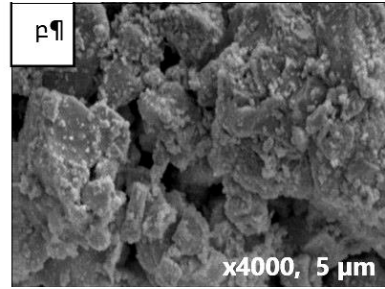
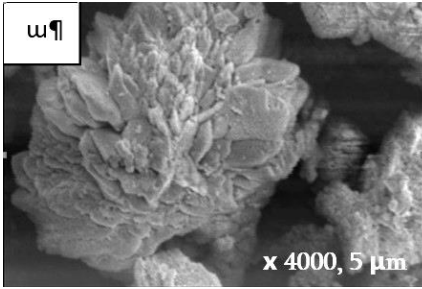
Պարզելու համար ֆազային փոփոխությունների ընթացքը կախված ջերմաստիճանից, ջերմամշակման ենթարկվեց $\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ը և BaH_2SiO_4 -ը, յուրաքանչյուր ջերմաստիճանում պահելով 30 թույլ [10]: Ռենտգենագրամները փաստում են, որ 400°C ջերմաստիճանում, բյուրեղաջրի իսպառ հեռացումից հետո զանգվածը դարձել է ռենտգեն անոթֆ և երևում են միայն բարիումի կարբոնատի անդրադարձի ռեֆլեքսները (նկ. 8): Արդեն 600°C նկատվել է բարիումի կարբոնատի նվազում և մետասիլիկատի առաջացում (նկ. 8): Սկսած 700°C -ից

ընթացել է մետասիլիկատի անընդհատ ավելացման պրոցես: BaH_2SiO_4 -ի ջերմամշակման շնորհիվ պարզ է դարձել, որ, ի տարբերություն $BaSiO_3 \cdot H_2O$ -ի, այս դեպքում մետասիլիկատի բյուրեղները որոշակիորեն սկսել են ձևավորվել արդեն $400^\circ C$ ջերմաստիճանից սկսած, իսկ $600^\circ C$ -ում ի հայտ են եկել նաև բարիումի օրթոսիլիկատի անդրադարձի ռեֆլեքսները: Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացումը ապահովել է և մետասիլիկատի, և օրթոսիլիկատի անընդհատ ավելացումը (նկ. 8):



Նկ. 8. $BaSiO_3 \cdot H_2O$ (ա) և BaH_2SiO_4 (բ)-բյուրեղահիդրատների ջերմամշակված նմուշների ռենտգենագրամները ■ – $BaSiO_3 \cdot H_2O$ (ա) ; ● – $BaCO_3$; ◻ – $BaSiO_3$; ▼ – BaH_2SiO_4 ; ● – $BaCO_3$; ◻ – $BaSiO_3$; ■ – Ba_2SiO_4 (բ) [10]:

Ստորև ներկայացված են $BaSiO_3 \cdot H_2O$ բյուրեղահիդրատը մինչև $800^\circ C$ ջերմաստիճանը շիկացնելիս առաջացած $BaSiO_3$ -ի նանոչափս (25-80 նմ) բյուրեղների և BaH_2SiO_4 բյուրեղահիդրատը մինչև $900^\circ C$ ջերմաստիճանը շիկացնելիս ստացված Ba_2SiO_4 -ի բյուրեղների միկրոկառուցվածքները:



Նկ. 9. Ba_2SiO_4 (ա) և $BaSiO_3$ -ի(բ) բյուրեղների միկրոկառուցվածքը:

Եզրակացություններ

1. Հողալկալիական մետաղների նպատակային սիլիկատային միացություններ սինթեզելու համար առաջին անգամ որպես SiO_2 -ի աղբյուր օգտագործվել է սերպենտինների ջերմաքիմիական մշակումից առաջացող հիդրոսիլիկատները:
2. ՀՄԺ-ի կառուցվածքային առանձնահատկությունների շնորհիվ, անկախ հողալկալիական մետաղների կատիոնների իոնական շառավիղներից, մթնոլորտային ճնշման պայմաններում, էապես կրճատվում է անհրաժեշտ բյուրեղահիդրատների առաջացման տևողությունը, ինչպես նաև վերջնանյութերի բյուրեղացման ժամանակն ու ջերմամշակման ջերմաստիճանը:
3. Մեծ էլքերով նանոչափս β -վոլաստոնիտի մոնոֆազը ստացվում է էլանյութերի որոշակի $SiO_2:CaO=1:1.4$ մոլային հարաբերության դեպքում:
4. Ստրոնցիումի և բարիումի սիլիկատներ ստանալու համար անհրաժեշտ է համակարգ ներմուծել $NaOH$ լուծույթում կարբոնատների առաջացումը բացառելու և սինթեզը նատրիումի սիլիկատով իրականացնելու համար:
5. Նախնական խառնուրդում Sr^{2+} կատիոնների ավելցուկը ($SiO_2:Na_2O:SrO = 1:4.5:4$) նպաստում է բացառապես ստրոնցիումի օրթոսիլիկատի ստացմանը, որի առաջնային բյուրեղային սաղմերը ձևավորվում են $350\text{ }^\circ\text{C}$ -ում, իսկ բյուրեղների զարգացումն ավարտվում է $700\text{ }^\circ\text{C}$ -ում:
6. Բարիումի նպատակային մետա- կամ օրթոսիլիկատները առաջանում են $SiO_2:Na_2O:BaO = 1:4:2$ մոլային հարաբերությամբ համակարգում կախված խառնման ժամանակից և ջերմամշակման ջերմաստիճանից:

Ատենախոսության հիմնական արդյունքներն արտացոլված են հետևյալ հրապարակումներում

1. Zulumyan N., Isahakyan A., Beglaryan H., Melikyan S. The Influence of NaOH on the Synthesis of Calcium Silicates. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2017, v.27, № 5, p.1323-1332, doi:10.1007/s10904-017-0586-9.
2. Zulumyan N., Isahakyan A., Beglaryan H., Melikyan S. A study of thermal decomposition of antigorite from dunite and lizardite from peridotite. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v.131, № 2, 2018, p.1201-1211, doi.org/10.1007/s10973-017-6705-6.
3. Չուլումյան Ն., Բեգլարյան Հ., Թերզյան Ա., Մելիքյան Ս., Փափախյան Լ., Իսահակյան Ա., Հովսեփյան Թ. Ստրոնցիումի օրթոսիլիկատի ստացման եղանակ. ՀՀ Սրտոնագիր 3178 А, 2018:
4. Бегларян А.А., Меликян С.А., Зулумян Н.О., Терзян А.М., Исаакян А.Р. Исследование взаимодействия гидроксида кальция с аморфными кремнеземами, осажденными из серпентинитов различного происхождения. *Хим. ж. Армении*, 2018, т. 71, №1-2, с.45-51.
5. Beglaryan H.A., Melikyan S.A., Terzyan A.M., Isahakyan A.R., Zulumyan N.H. Preparation of Hydrated Strontium Silicates from Silica Hydrogel Isolated from Serpentine and Thermal Transformations. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018, v.63. №11, p.1395-1402, doi:10.1134/S0036023618110025.
6. Terzyan A.M., Melikyan S.A., Beglaryan H.A, Isahakyan A.R., Zulumyan N.H. Barium silicates formation using silica hydrogel produced from serpentine minerals. *Chem. J. Armenia*. 2018, v.71, №4, p.517-523.
7. Бегларян А.А., Меликян С.А., Зулумян Н.О., Терзян А.М., Исаакян А.Р. Исследование образования ортосиликата стронция на основе гидросиликагеля, выделенного из серпентинов. *Хим. ж. Армении*. 2019, т.72, №1-2, с.34-42.
8. Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Меликян С.А., Терзян А.М. Взаимодействие гидроксида кальция с аморфным кремнеземом, полученным из серпентинитов. *Журнал физической химии*. 2019, т.93, №5, с.730-737.
9. Zulumyan N., Isahakyan A., Beglaryan H., Melikyan S., Terzyan A. The development of a new route to the synthesis of strontium orthosilicate. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. v.137, № 4, p.1471-1481.
10. Beglaryan H.A., Melikyan S.A., Zulumyan N.H., Terzyan A.M., Isahakyan A.R. Influence of colloid synthesis techniques on barium silicates formation using silica hydrogel derived from serpentine minerals. *Journal of Molecular Liquids*. 2019, v.291, №10, p.1-6.
11. Isahakyan A.R., Zulumyan N.H., Terzyan A.M., Melikyan S.A., Beglaryan H.A. The influence of aging phenomenon in silica hydrogel derived from a serpentine-group mineral on the yields of calcium silicate species. *Chem J of Armenia*. 2019, v.72, №4, p.427-434.

12. Isahakyan A.R., Zulumyan N.H., Melikyan S.A, and Beglaryan H.A. Synthesis of nanosized β -wollastonite crystals using hydrated silica gel from serpentines. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020, v.94, №10, p.2103–2107. doi:10.1134/S0036024420100143.
13. Isahakyan, A.R., Zulumyan, N.H., Terzyan, A.M., Melikyan, S.A., Beglaryan, H.A. The influence of synthesis parameters on calcium silicate species thermal crystallization. *Chemical Journal of Armenia*. 2020, v.73, № 4, p.330-342.
14. Меликян С. А. Получение силикатов стронция на основе гидросиликагеля, выделенного из серпентинов под воздействием микроволнового излучения. *Доклады НАН РА*. 2021, т.121, №3, с.201-207.

МЕЛИКЯН СТЕЛЛА АРТУРОВНА

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СИЛИКАТОВ
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

РЕЗЮМЕ

Силикаты щелочноземельных металлов находят широкое применение в промышленности.

Среди силикатов кальция наибольший интерес представляет метасиликат кальция, а точнее одна из его модификаций β -волластонит (β -CaSiO₃). β -CaSiO₃ – это неорганический полимер, обладающий рядом параметров, таких как высокая химическая стойкость, низкая теплопроводность, игольчатый габитус частиц, высокая температура плавления, исключительная белизна, которые делают его экологически чистым, безопасным материалом многоцелевого назначения: в качестве сорбента, наполнителя, армирующей добавки в композиционных материалах, при производстве бумаги и в качестве пигмента.

Силикаты стронция и бария применяются при изготовлении люминесцентных материалов. В этом аспекте особое значение имеют ортосиликаты стронция Sr₂SiO₄ и бария Ba₂SiO₄, которые благодаря наличию изолированных тетрагональных SiO₄ групп отличаются стабильной кристаллической структурой, механической прочностью и высокотемпературной устойчивостью, а также являются идеальной матрицей для внедрения различных активаторов (Eu⁺², Eu⁺³ и т.д.) в кристаллическую решетку, придающих материалу люминесцентные свойства.

Традиционным методом получения силикатов вышеуказанных щелочноземельных металлов является высокотемпературный твердофазный синтез (1200 °С и выше), осуществляемый путем многочасового отжига карбоната соответствующего металла с диоксидом кремния SiO₂. Поскольку это энергоемкий неконтролируемый процесс, который не может обеспечить получение наноразмерных неагломерированных частиц с равномерным распределением по размерам, предлагается также еще одно направление для получения этих соединений, состоящее из двух стадий. Оно основано на получении промежуточной твердой фазы в жидкой среде путем взаимодействия гидроксидов или солей этих металлов (нитратов или хлоридов) с кремнезем содержащими реагентами (силикагель, тетраэтоксисилан (ТЭОС) Si(C₂H₅O)₄ или силикат натрия Na₂SiO₃·9H₂O) и дальнейшем отжиге полученных веществ (900–1100 °С). Эти способы также отличаются технологической сложностью и связаны с большими затратами энергии, обусловленными не только длительной термической обработкой, но и условиями, требуемыми для осаждения необходимых интермедиантов: многочасовая гидротермальная обработка для получения β -CaSiO₃ и Ba₂SiO₄ или золь-гель метод для синтеза Sr₂SiO₄ и BaSiO₃. Последний в большинстве случаев подразумевает вовлечение в качестве источника SiO₂ ТЭОС.

Для предотвращения поликонденсации ТЭОС, предварительно гидролизованного, применяются дополнительные органические реагенты и ПАВ, что, в свою очередь, также усложняет весь технологический процесс получения силикатов, поскольку для обеспечения чистого продукта требуются дополнительные процедуры.

Новый подход к химической обработке серпентинитов позволил получить из серпентиновых минералов наряду с соединениями магния и железа (III) гидросиликагель, содержащий до 7 % аморфного SiO₂. По сути, он является конденсатом кремниевых кислот, образованных из различных силикатных анионов (орто- [SiO₄]⁴⁻, ди- [Si₂O₇]⁶⁻, три- [Si₃O₁₀]⁸⁻ и т.п.), в свою очередь, выделенных выщелачиванием из структуры серпентина в виде растворимых кремниевых кислот. Наличие в структуре SiO₂ готовых силикатных единиц, в частности орто- SiO₄ групп и метасиликатных (SiO₃)_n цепочек, связанных относительно непрочными Si-O(Si) связями, возникшими во время поликонденсации кремниевых кислот, делает данный гидросиликагель уникальным сырьем, из которого, меняя параметры синтеза, можно получить желаемые орто- и метасиликатные соединения вышеперечисленных металлов.

В результате проведенных экспериментов и физико-химических исследований определены оптимальные условия синтеза. В условиях атмосферного давления 15-ти минутное перемешивания кипящей водной суспензии, приготовленной из данного гидросиликагеля и Ca(OH)₂, взятых в мольном соотношении SiO₂:CaO = 1:1.4, оказывается достаточным для образования такого аморфного гидроксосиликата кальция, получасовая выдержка которого при 800 °C приводит к формированию кристаллов β-волластонита (CaSiO₃). Следует отметить, что «старение геля» влияет отрицательно на выход β-CaSiO₃. Монофаза наноразмерного Sr₂SiO₄ (20–40 нм) обеспечивается кристаллизацией гидросиликата стронция Sr₃Si₂O₇·3H₂O термической обработкой при 700–750 °C, для осаждения которого необходимо пятиминутное перемешивание суспензии, приготовленной добавлением SrCl₂ к раствору силиката натрия, заранее полученного из гидросиликагеля и NaOH, соблюдая мольное соотношение SO₂:Na₂O:SrO = 1:4.5:4. Такой же результат удастся получить при 5-ти минутном микроволновом воздействии мощностью 280 кВт на суспензию, где мольное соотношении исходных реагентов составляет SO₂:Na₂O:SrO = 1:4:2. Установлено, что в результате 15-ти и 30-ти минутного перемешивания суспензии, приготовленной тем же способом из BaCl₂ при мольном соотношении SO₂:Na₂O:SrO = 1:4:2, осаждаются гидросиликаты бария BaSiO₃·H₂O и BaH₂SiO₄ соответственно. Из BaSiO₃·H₂O при термической обработке, начиная с 600 °C, формируются исключительно кристаллы наноразмерного BaSiO₃ (25–80 нм), которые достигают окончательной кристаллизации при 800 °C. Несмотря на то, что в BaH₂SiO₄ кристаллизация BaSiO₃ начинается раньше – при 400 °C, при 600 °C уже наблюдается образование Ba₂SiO₄. Термически индуцированной кристаллизации в интермедиантах всегда предшествует процесс дегидроксиляция, протекающий до 350–450 °C в гидросиликатах стронция и бария и до 750 °C в

гидроксосиликатах кальция. Незначительная доля карбонатов, образующихся в интермедиантах, не влияет на выходы продуктов, поскольку при термическом воздействии они до 700 °С уже разлагаются, образуя CO₂ и оксиды соответствующих металлов, которые тут же вступают во взаимодействие с силикатными единицами системы, образуя конечные соединения.

Таким образом, применение данного гидросиликагеля позволяет значительно упростить процедуру получения β -CaSiO₃, Sr₂SiO₄, Ba₂SiO₄, BaSiO₃ методом осаждения в жидкой среде и обеспечить монофазу наноразмерных β -CaSiO₃, Sr₂SiO₄, BaSiO₃, исключая автоклавную обработку и сокращая не только длительность осаждения от 2-5 часов до 15-30 мин, но и уменьшая время и температуру термообработки до 15-30 мин и до 700–800 °С соответственно.

MELIKYAN STELLA ARTHUR

LOW TEMPERATURE SYNTHESSES OF ALKALINE EARTH METALS SILICATES

SUMMARY

Alkaline earth metal silicates are widely-spread in industrial practice. Among calcium silicates, calcium metasilicate, particularly, β -wollastonite (β -CaSiO₃), one of its modifications is of great interest. β -CaSiO₃ is an inorganic polymer having a series of properties, namely, high chemical resistance, low thermal conductivity, acicular particle shape, high melting point, extreme whiteness. Because of that it is considered to be an environmentally friendly, safe versatile material widely used as a sorbent, filler, reinforcer in composites, in papermaking, as a pigment.

Stroncium and barium silicates find application in luminescent materials production. In this respect, orthosilicates of strontium Sr₂SiO₄ and barium Ba₂SiO₄ have drawn particular attention. Due to the presence of isolated tetragonal SiO₄ groups in their structure, they are distinguished by a stable crystal structure, mechanical strength and high temperature stability and are also identified as a good structural host matrix for the uniform distribution of different dopant elements (Eu⁺², Eu⁺³ and etc.) in their crystalline lattice thereby gaining luminescent properties.

The above mentioned metals silicates are traditionally produced by a high temperature (1200 °C and higher) solid-state reaction method based on the annealing of carbonates of these metals with silicon dioxide SiO₂ lasting for hours. As it is an energy-consuming and uncontrollable process which cannot provide the production of nanoscale non-agglomerated particles with uniform particle size distribution, another route to the synthesis of these compounds consisting of two steps is suggested. The latter is based on the the preparation of intermediate solid phase in aqueous medium via the interaction of

these metals hydroxides or inorganic salts (nitrates or chlorides) with a silica-containing reagent (silica gel, tetraethoxysilane (TEOS) $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ or sodium silicate $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), and calcination (900–1100 °C) of the intermediate synthesised in the first stage. These methods also imply processing complexity and a high expenditure of energy that are conditioned by not only long heat-treatment duration but conditions necessary for the precipitation of required intermediates, namely, hydrothermal treatment lasting for hours and sol-gel processing which are used for $\beta\text{-CaSiO}_3$, Ba_2SiO_4 ; and Sr_2SiO_4 , BaSiO_3 syntheses, respectively. In sol-gel processes TEOS is commonly involved as a precursor of silica. In order to prevent TEOS hydrolyzed from tending to polycondensation, additional surface active agents and organic compounds are involved. As a result, the whole procedure of silicates manufacture is complicated by extra steps that should be taken to provide the purity of products.

A new species of silica hydrogel containing up to 6 % of amorphous silica SiO_2 has been derived from dehydrated serpentine minerals structure along with compounds of magnesium and iron (III) *via* a new approach to the acid processing of serpentinites. In fact, it is a condensate of silicic acids formed from different silicate anions (ortho- $[\text{SiO}_4]^{4-}$, di- $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, three- $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ and so on), which in turn, have been leached from the structure of serpentine in the form of silicic acids. The SiO_2 mentioned is thus comprised of ready silicate units, namely ortho- $[\text{SiO}_4]$ groups and metasilicate $(\text{SiO}_3)_n$ chains bound with each other by unsaturated (and therefore anomalously weakened) Si–O(Si) bonds in siloxan bridges arisen during the polycondensation of silicic acids. Because of these structural particularities the silica hydrogel is considered to be a unique reagent which can be used for the production of desirable ortho- and metasilicate compounds of the above mentioned metals via changing syntheses parameters.

Based on the results of multiple experiments and physicochemical investigations, the optimal conditions of syntheses have been determined. The 15-minute stirring of the boiling aqueous suspension prepared from the mentioned silica hydrogel and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ taken in molar ratio of $\text{SiO}_2:\text{CaO} = 1:1.4$ in air at ambient pressure has proved to be sufficient for the formation of such amorphous calcium hydroxosilicates that are transformed into β -wollastonite crustals by heating at 800 °C. It should be noted that «gel aging» has a negative influence on the yield of $\beta\text{-CaSiO}_3$. The monophase of nano-sized Sr_2SiO_4 crystals (20–40 nm) are guaranteed by the crystallization of strontium hydroxosilicate $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ via heat-treatment at 700–750 °C. In turn, the five-minutes stirring of the suspension prepared by adding SrCl_2 to sodium silicate solution previously obtained from silica hydrogel and NaOH maintained at $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{SrO} = 1:4.5:4$ is required for $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ precipitation. The same product can be produced from the suspension wherein the molar ratio of initial reagents is equal to $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{SrO} = 1:4:2$ via the 5-minute microwave assisted method with a powder of 280 kW. It is established that the 15- and 30- minute stirring of the suspension prepared in the same way from BaCl_2 with the molar ratio of $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{BaO} = 1:4:2$ results in the precipitation of $\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и BaH_2SiO_4 , respectively. On heating $\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nano-sized BaSiO_3 crystals

(25-80 nm) which solely start forming at 600 °C, achieve final crystallization at 800 °C. In spite of the fact that in BaH_2SiO_4 the crystallization of BaSiO_3 starts earlier – at 400 °C, the formation of Ba_2SiO_4 is already observable at 600 °C. The process of dehydroxilation taking place up to 350–450 °C in strontium and barium hydrosilicates and up to 750°C in calcium hydroxosilicates always precedes the crystallization thermally induced in the corresponding intermediates. A small portion of carbonate species formed in the intermediate samples cannot influence the yields of final products since the heat-treatment up to 700 °C decomposes them into CO_2 и oxide of the corresponding metal that immediately reacts with the system silicate units resulting in the formation of the final compounds.

Thus, the use of the silica hydrogel allows essentially simplifying the technique of $\beta\text{-CaSiO}_3$, Sr_2SiO_4 , Ba_2SiO_4 , BaSiO_3 production via the precipitation method in the liquid-phase and provides the monophase of nanos $\beta\text{-CaSiO}_3$, Sr_2SiO_4 , BaSiO_3 , avoiding autoclave treatment and reducing not only the precipitation time from 2-5 hours up to 15-30 min, but also decreasing both the duration and the temperature of annealing up to 15–30 min and 700–800 °C, respectively.